

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-310574

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 D 209/88

C 0 7 D 209/88

209/08

209/08

219/08

219/08

265/38

265/38

279/36

279/36

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-119167

(22)出願日 平成9年(1997)5月9日

(71)出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72)発明者 植田 秀昭

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 北洞 健

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

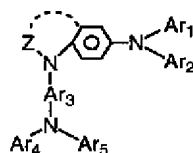
(54)【発明の名称】 新規アミノ化合物、その製造方法および用途

(57)【要約】

【課題】 電子写真感光体や有機エレクトロルミネセンス素子に利用可能な新規アミノ化合物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(Ⅰ)で表わされるアミノ化合物；

【化1】



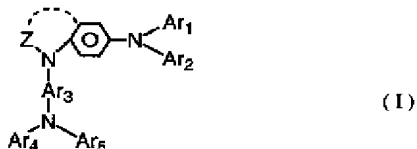
(Ⅰ)

(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を表し、Ar₁とAr₂およびAr₄とAr₅は窒素原子とともに環を形成する残基であってもよい；Ar₃は置換基を有していてもよい、アリーレン基または2価の複素環基を表す；Zはベンゼン環および窒素原子とともに環を形成する残基を表す)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表わされるアミノ化合物；

【化1】



(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を表し、Ar₁とAr₂およびAr₄とAr₅は窒素原子とともに環を形成する残基であってもよい；Ar₃は置換基を有していてもよい、アリーレン基または2価の複素環基を表す；Zはベンゼン環および窒素原子とともに環を形成する残基を表す)。

【請求項2】 下記一般式(II)で表わされるジハロゲン化合物；

【化2】



(式中、Ar₃は置換基を有していてもよい、アリーレン基または2価の複素環基を表す；Zはベンゼン環および窒素原子とともに環を形成する残基を表す；Xはハロゲン原子を表す)と下記一般式(III)および(IV)で表わされるアミノ化合物；

【化3】

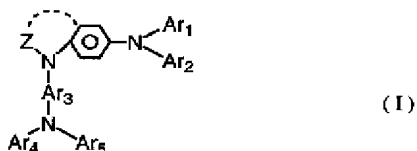


【化4】



(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を表し、Ar₁とAr₂およびAr₄とAr₅は窒素原子とともに環を形成する残基であってもよい)とを反応させることを特徴とする下記一般式(I)で表されるアミノ化合物の製造方法；

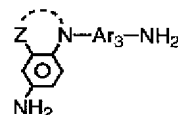
【化5】



(式中、Ar₁～Ar₅、Zは上記と同義)。

【請求項3】 下記一般式(V)で表わされるジアミノ化合物；

【化6】



(式中、Ar₃は置換基を有していてもよい、アリーレン基または2価の複素環基を表す；Zはベンゼン環および窒素原子とともに環を形成する残基を表す)と下記一般式(VI)および(VII)で表わされるハロゲン化合物；

【化7】

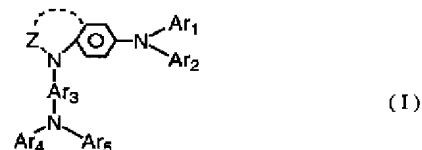


【化8】



(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を表す；Xはハロゲン原子を表す)とを反応させることを特徴とする下記一般式(I)で表されるアミノ化合物の製造方法；

【化9】



(式中、Ar₁～Ar₅、Zは上記と同義)。

【請求項4】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた有機エレクトロルミネセンス素子において、少なくとも一層が請求項1記載のアミノ化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項5】 導電性支持体上に、電荷発生材料及び電荷輸送材料を含む感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷輸送材料が請求項1記載のアミノ化合物であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項6】 請求項1記載のアミノ化合物からなる正孔輸送材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電荷輸送機能および／または光導電性機能を有する新規なアミノ化合物、その製造方法に関し、さらにそのアミノ化合物の特性を利用した有機エレクトロルミネセンス素子や電子写真感光体を提供する。

【0002】

【従来の技術】電荷輸送機能または光導電性機能を有する有機材料は、低コスト、多様な加工性、無公害等の多くの利点があるため、種々の化合物、例えば、オキサジアゾール化合物、ヒドラゾン化合物、ピラズリン化合物、オキサゾール化合物、アリーールアミン化合物、ベンジジン化合物、スチルベン化合物、ブタジエン化合物な

どが提案されている。

【0003】そのような有機材料の特性を利用した技術として電子写真感光体や有機エレクトロルミネセンス素子がある。

【0004】電子写真方式はカールソンにより発明された画像形成法の一つである。この方式は、コロナ放電により感光体を帯電した後、像露光して感光体上に静電潜像を形成させ、該静電潜像上にトナーを付着させて現像し、得られたトナー像を紙に転写することからなる。

【0005】このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、暗所において適当な電位が保持されること、暗所における電荷の散逸が少ないこと、光照射により速やかに電荷を散逸することなどが挙げられる。

【0006】従来の電子写真感光体は、セレン、セレン合金、酸化亜鉛、硫化カドミウムなどの無機光導電体が使用されてきた。これらの無機光導電体は、耐久性が高く、耐刷枚数が多いなどの利点を有しているが、製造コストが高い、加工性に劣る、毒性を有するなどの問題点が指摘されている。

【0007】これらの欠点を克服するために有機光導電体の開発が行われているが、従来までの有機光導電体を電荷輸送材料に用いた電子写真感光体は、帯電性、感度および残留電位などの電子写真特性が、必ずしも満足されているものとは言えないのが現状であり、優れた電荷輸送能力を有し、耐久性のある電荷輸送材料の開発が望まれている。

【0008】また、有機材料の電荷輸送機能を利用した技術として、有機エレクトロルミネセンス素子が挙げられる。有機化合物を使用したエレクトロルミネセンス素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの研究が行われている。

【0009】一般に有機エレクトロルミネセンス素子は発光層および該発光層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。さらに、この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0010】従来の有機エレクトロルミネセンス素子は、無機エレクトロルミネセンス素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また特性劣化も著しく実用化には至らなかった。

【0011】近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機エレクトロルミネセンス素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジックス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。

【0012】この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の

緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数100cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0013】しかしながら、現在までの有機エレクトロルミネセンス素子は、構成の改善により発光強度は改良されてきてはいるが、未だ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題点を持っている。従って、より大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時での安定性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子の開発のために、優れた電荷輸送能力を有し、耐久性のある電荷輸送材料の開発が望まれている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、耐久性のある電荷輸送材料として有用な新規有機化合物を提供することにある。

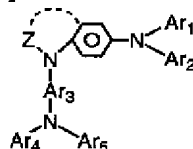
【0015】本発明はさらにそのような有機化合物の製造方法を提供することを目的とする。

【0016】本発明はさらにそのような有機化合物を使用した有機感光体および有機エレクトロルミネセンス素子を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は下記一般式(I)で表わされる新規アミノ化合物；

【化10】



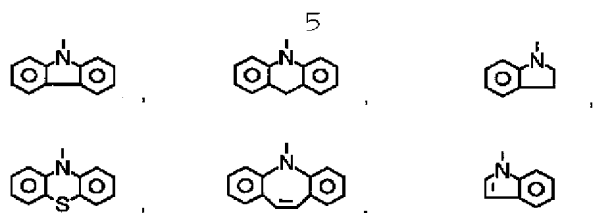
(I)

（式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を表し、Ar₁とAr₂およびAr₄とAr₅は窒素原子とともに環を形成する残基であってもよい；Ar₃は置換基を有していてもよい、アリーレン基または2価の複素環基を表す；Zはベンゼン環および窒素原子とともに環を形成する残基を表す）およびその製造方法、ならびにその化合物を使用した電子写真感光体あるいはエレクトロルミネセンス素子に関する。

【0018】上記式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して、アリール基、例えばフェニル基あるいはジフェニレン等、または複素環基、例えばチエニル等を表す。それらの基は低級アルキル基、低級アルコキシ基またはジ置換アミノ基等の置換基を有していてもよい。

【0019】またAr₁とAr₂およびAr₄とAr₅は窒素原子とともに環、例えば

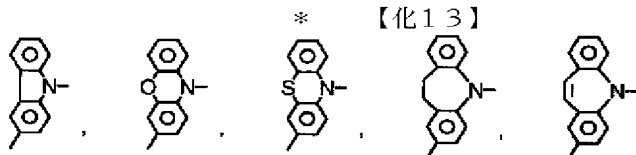
【化11】



を形成する残基であってもよい。

【0020】上記Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅として特に好ましいものはフェニル基および置換基を有するフェニル基である。

【0021】Ar₃はアリーレン基、例えばフェニレンまたはジフェニレン、またはチオフェン等の2価の複素環基を表す。それらの基は低級アルキル基等の置換基を有していてもよい。好ましいものはフェニル基、ジフェニル基である。



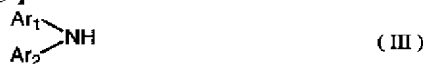
【0023】上記一般式(I)で表されるアミノ化合物は下記一般式(II)で表わされるジハロゲン化合物；

【化14】



(式中、Ar₃およびZは上記と同義；Xはハロゲン原子を表す)と下記一般式(III)および(IV)で表わされるアミノ化合物；

【化15】



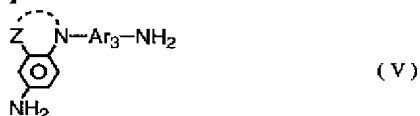
【化16】



(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅は上記と同義)とを反応させることにより製造することができる。

【0024】また一般式(I)で表されるアミノ化合物は下記一般式(V)で表わされるジアミノ化合物；

【化17】



(式中、Ar₃、Zは上記と同義)と下記一般式(VI)および(VII)で表わされるハロゲン化合物；

【化18】



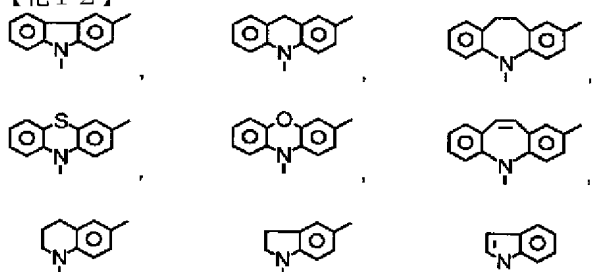
【化19】

(4)

6

*【0022】Zはベンゼン環および窒素原子とともに環、例えば；

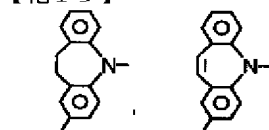
【化12】



10

を形成する残基を表し、低級アルキル基等の置換基を有していてもよい。好ましいものは

【化13】



*

Ar₄-X , Ar₅-X

(VII)

(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を示す；Xはハロゲン原子を表す)とを反応させることをにより製造することもできる。

【0025】上記反応は例えば、塩基性化合物または遷移金属化合物触媒、溶媒の存在下、Ullmann反応により達成することができる。

【0026】本発明で用いられる塩基性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、あるいはアルコールなどが一般的に用いられるが、第4級アンモニウム化合物や脂肪族アミンや芳香族アミンの様な有機塩基を用いることも可能である。このなかでアルカリ金属や第4級アンモニウムの炭酸塩や炭酸水素塩が好ましいものとして用いられる。更に、反応速度及び熱安定性という観点からアルカリ金属の炭酸塩や炭酸水素塩が最も好ましい。

【0027】反応で用いられる遷移金属または遷移金属化合物としては、例えばCu、Fe、Co、Ni、Cr、V、Pd、Pt、Ag等の金属およびそれらの化合物が用いられるが、収率の点から銅およびパラジウムとそれらの化合物が好ましい。

【0028】銅化合物としては特に限定はなく、ほとんどの銅化合物が用いられるが、ヨウ化第一銅、塩化第一銅、酸化第一銅、臭化第一銅、シアン化第一銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、塩化第二銅、水酸化第二銅、酸化第二銅、臭化第二銅、リン酸第二銅、硝酸第一銅、硝酸第二銅、炭酸銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅などが好ましい。その中でも特にCuCl、CuCl₂、CuBr、CuB

※50 r₂、CuI、CuO、Cu₂O、CuSO₄、Cu(OCO

7

$H_3)_2$ は容易に入手可能である点で好適である。

【0029】パラジウム化合物としても、ハロゲン化合物、硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩などを用いることができる。

【0030】遷移金属およびその化合物の使用量は、反応させるハロゲン化合物の0.5～500モル%である。

【0031】反応に用いられる溶媒は、一般的に用いられる溶媒であれば良いが、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が好ましく用いられる。

【0032】本発明の反応は、一般的には常圧下100～250℃での温度で行なわれるが、加圧下に行なってももちろんかまわない。反応終了後、反応液中に析出した固形物を除去した後、溶媒を除去し生成物を得ることができる。

【0033】本発明の提供する一般式(I)で表される新規アミノ化合物としては、具体的には以下のものが挙げられる。なおこれらの列挙は本発明の化合物を制限的に提示しているものでも、またこれらに限定する意図で開示しているものでもない。

【0034】

【化20】

30

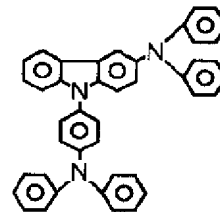
40

【0035】

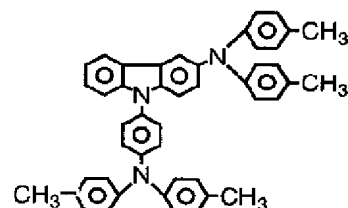
【化21】

8

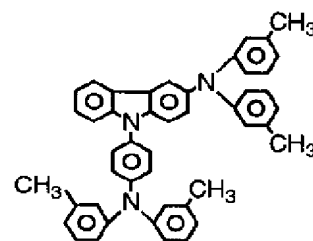
(1)



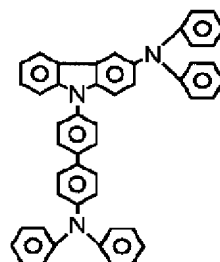
(2)



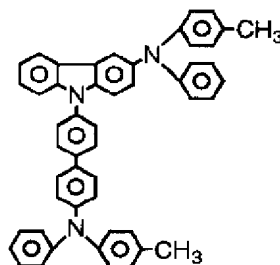
(3)



(4)



(5)

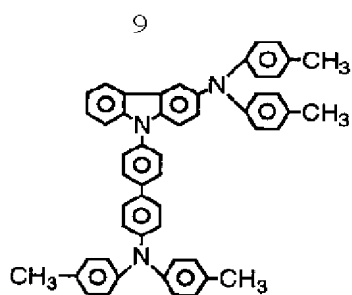


(6)

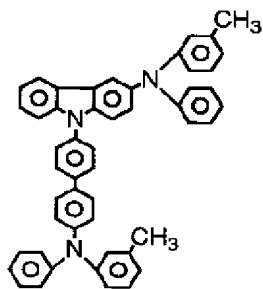
特開平10-310574

10

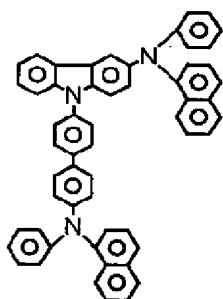
(6)



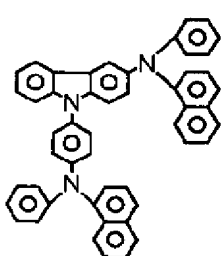
(7)



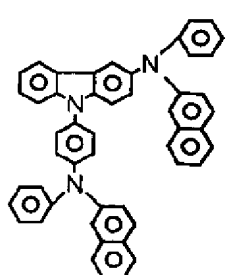
(8)



(9)



(10)



【0036】
【化22】

10

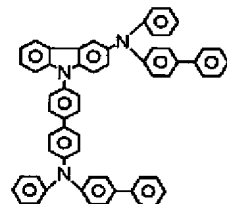
20

30

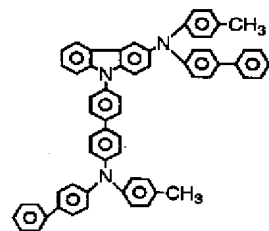
40

【0037】
【化23】

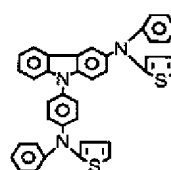
(11)



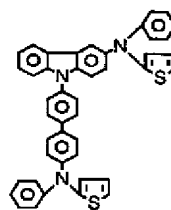
(12)



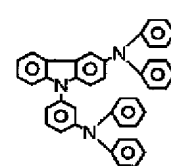
(13)



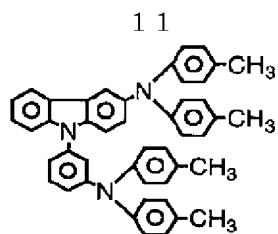
(14)



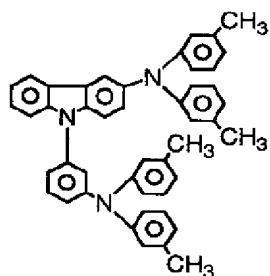
(15)



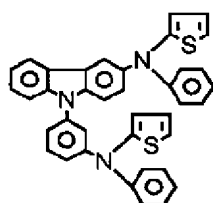
(16)



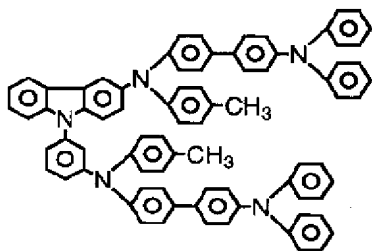
(17)



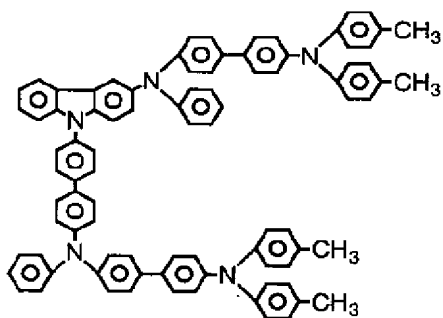
(18)



(19)



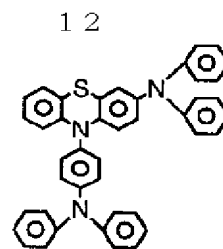
(20)



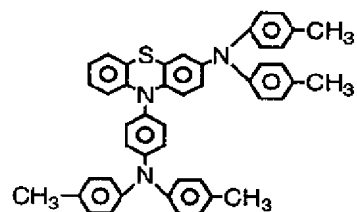
【0038】

【化24】

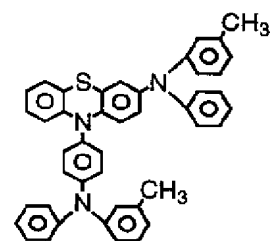
(21)



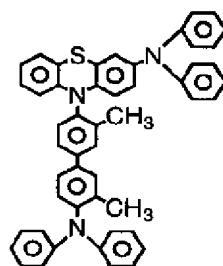
(22)



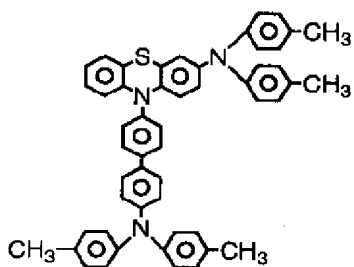
(23)



(24)



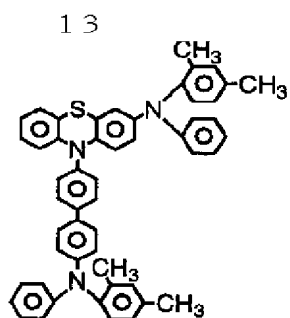
(25)



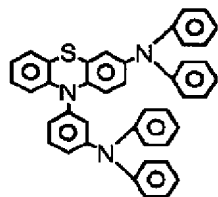
【0039】

【化25】

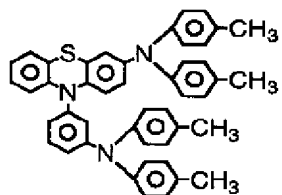
(26)



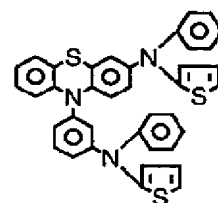
(27)



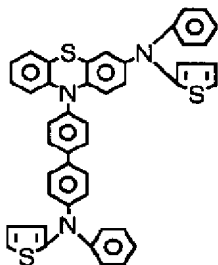
(28)



(29)



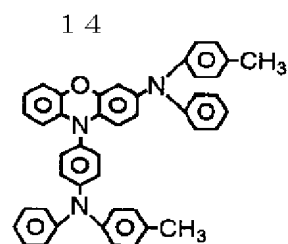
(30)



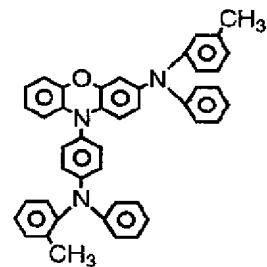
【0040】

【化26】

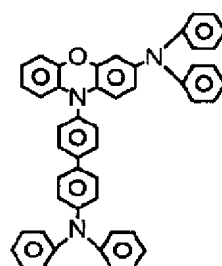
(31)



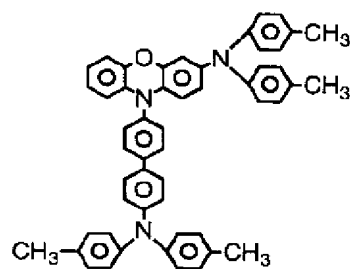
(32)



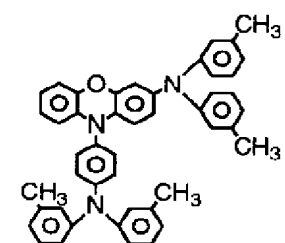
(33)



(34)



(35)



10

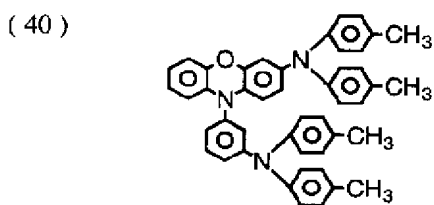
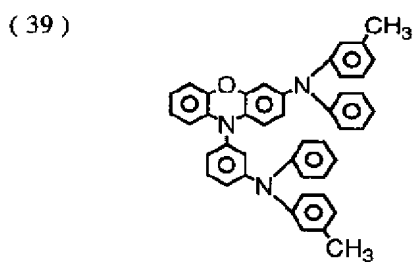
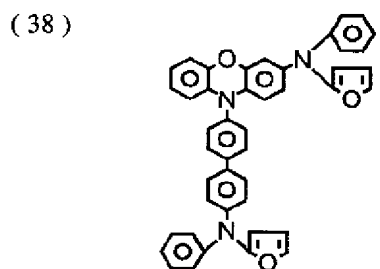
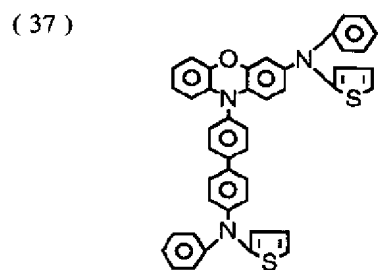
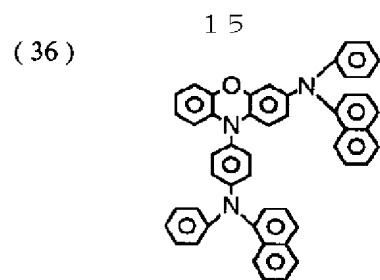
20

30

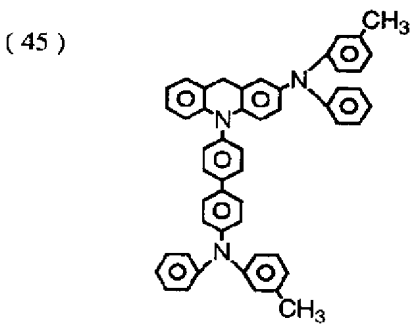
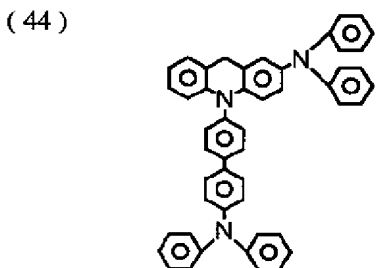
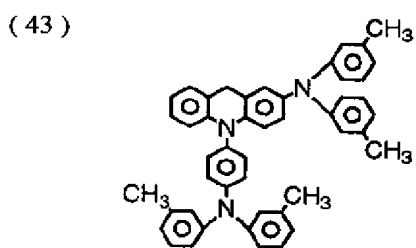
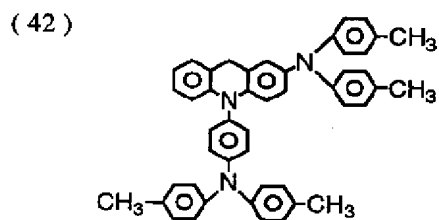
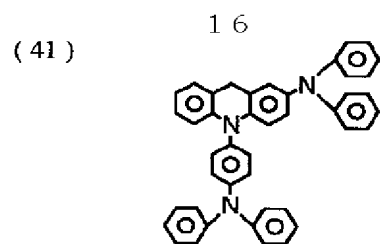
40

【0041】

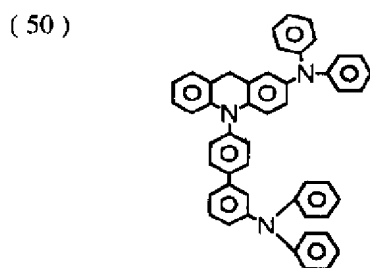
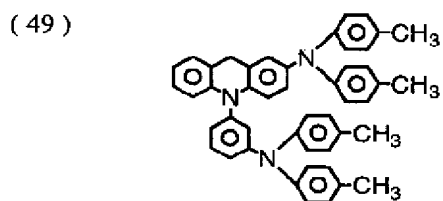
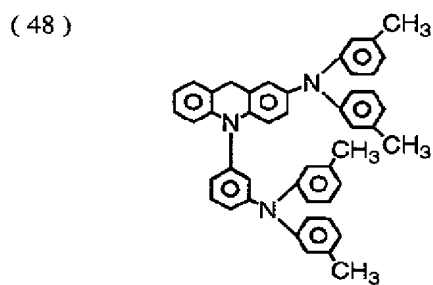
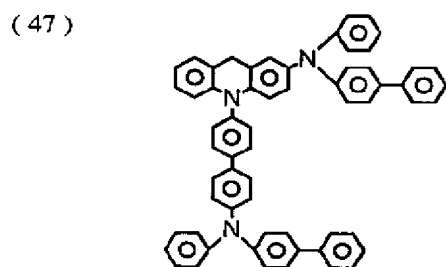
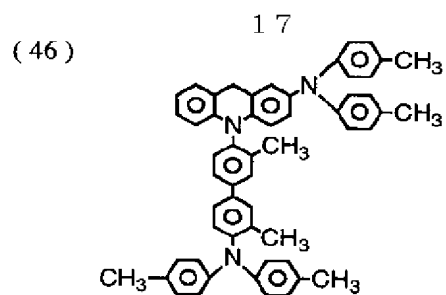
【化27】



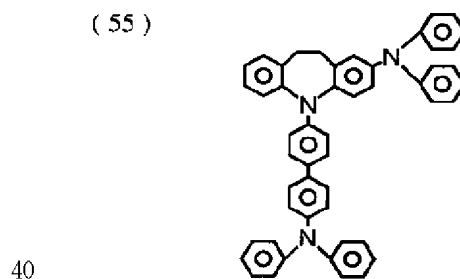
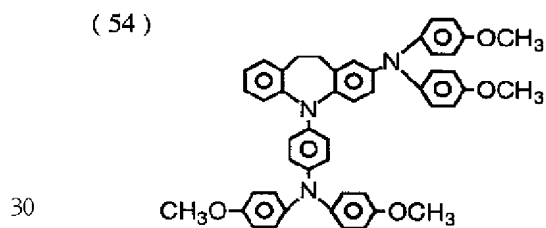
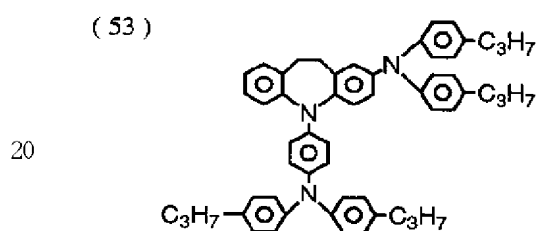
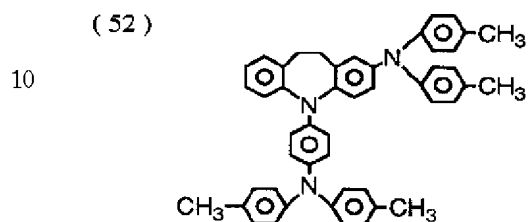
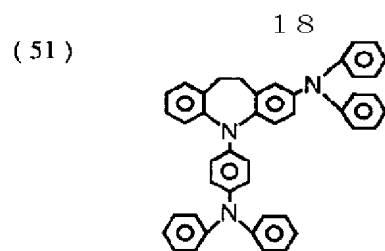
【0042】
【化28】



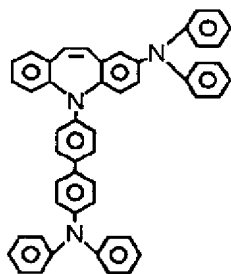
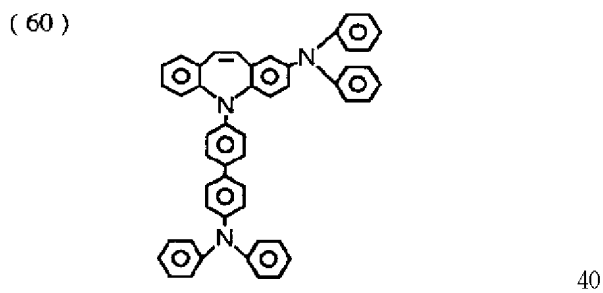
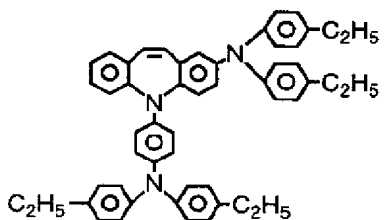
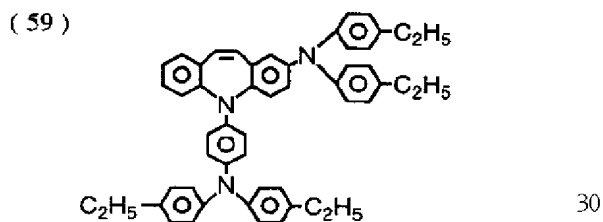
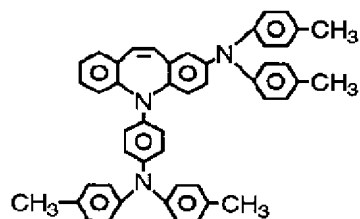
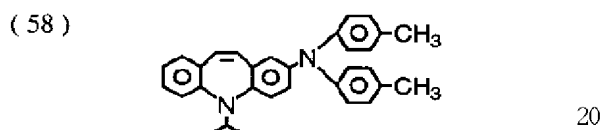
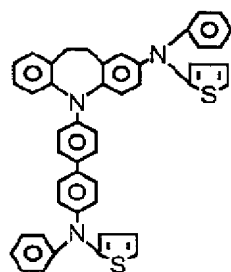
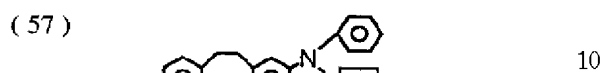
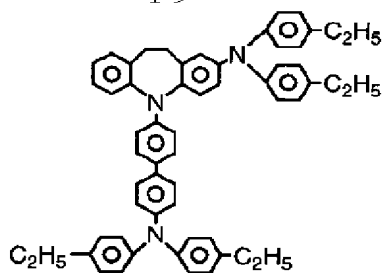
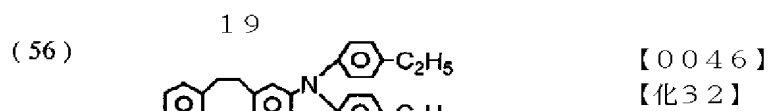
【0043】
【化29】



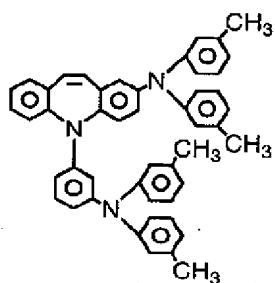
【0044】
【化30】



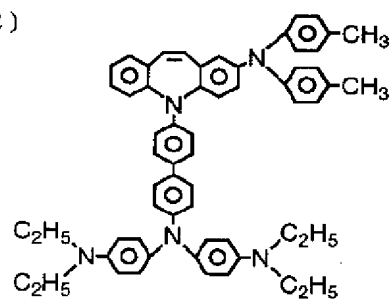
【0045】
【化31】



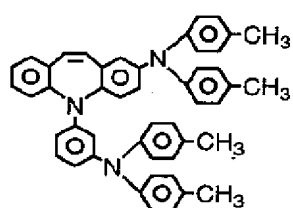
(61)



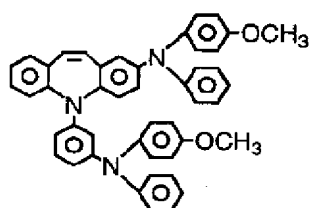
(62)



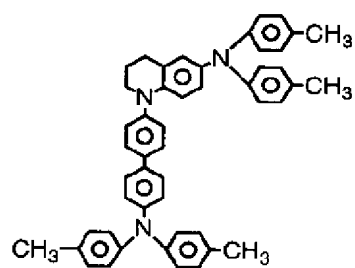
(63)



(64)

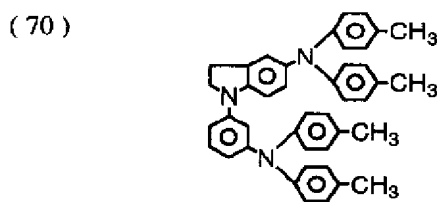
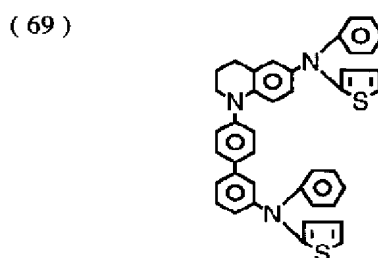
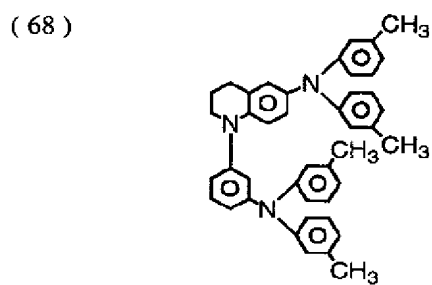
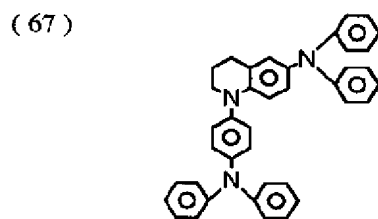
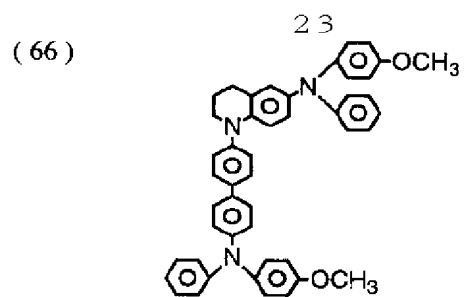


(65)

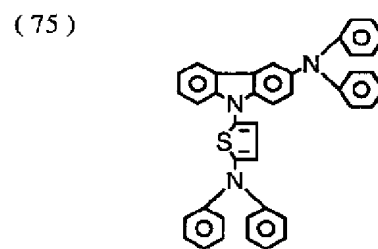
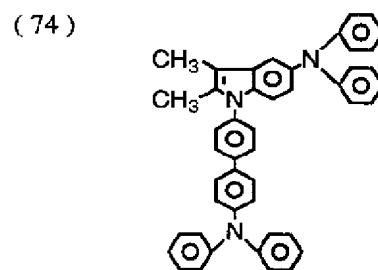
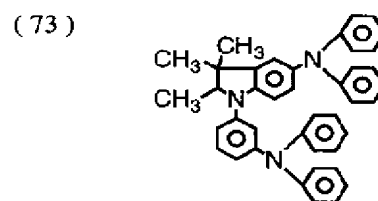
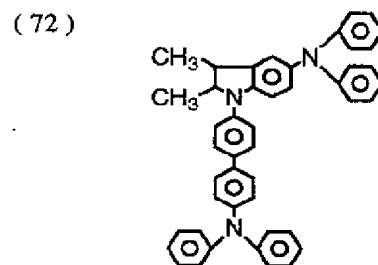
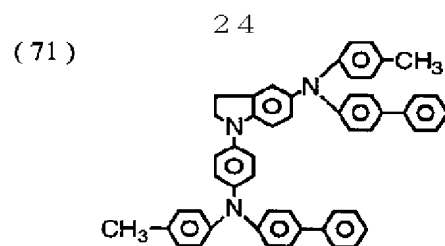


【0047】

【化33】



【0048】
【化34】



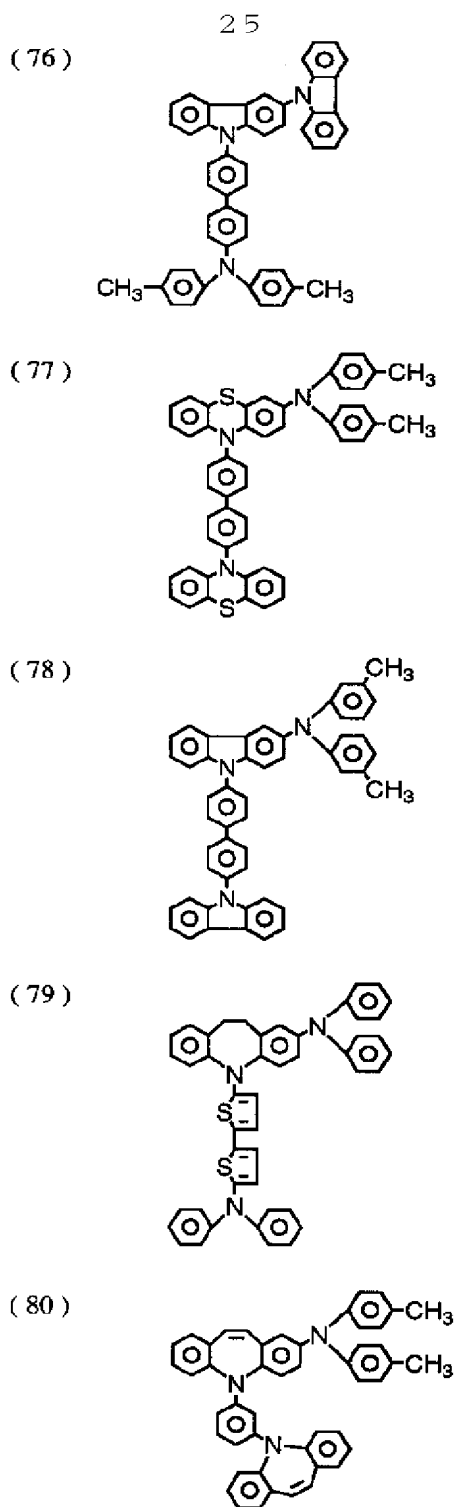
【0049】
【化35】

10

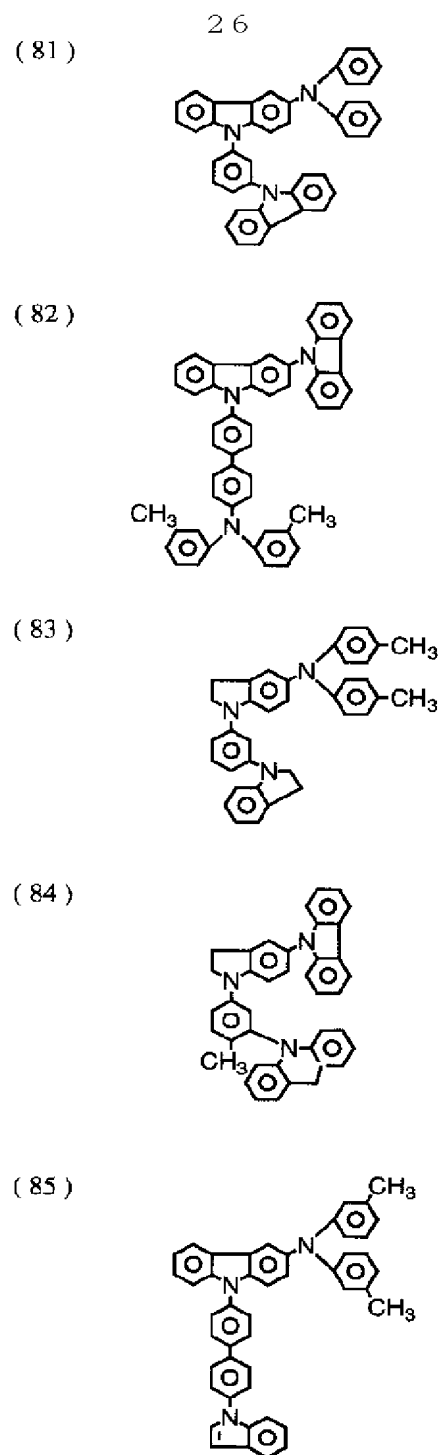
20

30

40



【0050】
【化36】



【0051】上記した、一般式で表されるアミノ化合物は光導電性機能、電荷輸送機能および発光機能を有する。そのため本発明のアミノ化合物は有機感光体および有機エレクトロルミネセンス素子への利用に適している。まず、本発明のアミノ化合物の有機感光体への使用について説明し、次いで有機エレクトロルミネセンス素子への使用について説明を行うこととする。

【0052】本発明の一般式(1)で示される新規アミノ化合物は、電子写真感光体のいずれの層においても使

用できるが、高い電荷輸送特性を有することから電荷輸送材料として使用することが望ましい。

【0053】本発明の化合物は電荷輸送物質として作用し、光吸収により発生したもしくは電極より注入した電荷を極めて効率よく輸送できるので、感度、高速応答性に優れた感光体を得ることが可能である。また、該化合物は、耐オゾン性、光安定性に優れているので、耐久性に優れた感光体を得ることができる。

【0054】電子写真感光体としては、例えば、支持体上に電荷発生材料と電荷輸送材料とを樹脂溶液に分散してなる感光層を形成してなる感光体、支持体上に感光層として電荷発生層と電荷輸送層とを積層してなる感光体、支持体上に下引層と導電層と下引層とを形成し、その上に感光層を形成してなる感光体、あるいは支持体上に下引層、感光層及び表面保護層を順次積層してなる感光体が挙げられる。

【0055】支持体としては、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、ステンレス等の箔或いは板やドラム形状にしたものが使用される。またこれらの金属を紙やプラスチックドラム等に真空蒸着、無電解メッキしたもの、或いは導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化スズ等の導電性化合物の層を紙あるいはプラスチックドラム上に塗布もしくは蒸着によって設けたものも使用可能である。一般的にはアルミニウムが使用され、例えば、押出し加工後、引き抜き加工を施したアルミニウムパイプを切断し、その外表面をダイヤモンドバイト等の切削工具を用いて約0.2～0.3mmに切削し仕上げたもの(切削管)や、アルミニウム円板を深絞り加工してカップ状とした後、外表面をしごき加工によって仕上げたもの(DI管)、アルミニウム円板をインパクト加工してカップ状とした後、外表面をしごき加工によって仕上げたもの(EI管)、押出し加工後、冷間引き加工したもの(ED管)等が挙げられる。またこれらの表面をさらに切削したものを使用してもよい。

【0056】このような支持体上に下引層を形成するにあたっては、支持体表面を陽極酸化させて得られる酸化皮膜を下引層として用いる。支持体がアルミ合金の場合、アルマイト層を下引層として用いることが効果的である。また、適当な樹脂を溶解させた溶液やその中に低抵抗化合物を分散させ、この溶液や分散液を上記導電性支持体上に塗布し、乾燥させることによって形成される。この場合、下引層に用いられる材料としては、ポリイミド、ポリアミド、ニトロセルロース、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等が適当で、これらの樹脂に低抵抗化合物を分散させてもよい。低抵抗化合物としては、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、フッ化マグネシウム等の金属化合物や有機顔料、電子吸引力性有機化合物、有機金属錯体等の有機化合物が好適に用いられる。下引き層の膜厚は0.1～5μm、好ましくは0.2～3μm程度が望ましい。

【0057】以下に、本発明の感光体において感光層として電荷発生層と電荷輸送層とを積層する場合について説明する。

【0058】導電性基体上に電荷発生層を形成するにあたっては、電荷発生材料を真空蒸着するか、あるいは適当な溶媒に溶解せしめて塗布するか、顔料を適当な溶剤もしくは必要があれば結着樹脂を溶解させた溶液中に分散させて作製した塗布液を塗布乾燥して形成する。接着性の点からみて、樹脂中に分散させたものが良好である。電荷発生層の膜厚は0.01～2μm、好ましくは0.05～1μm程度が望ましい。また電荷発生層に使用される結着樹脂は、電荷発生材料に対して、100重量%以下が好ましいがこの限りではない。樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0059】電荷発生層に用いる電荷発生材料としては、例えば、ビスアゾ系顔料、トリアリールメタン系染料、チアジン系染料、オキサジン系染料、キサンテン系染料、シアニン系色素、スチリル系色素、ピリリウム系染料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノロン系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料、インダスロン系顔料、スクアリウム系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機系顔料及び染料等が挙げられる。これ以外でも、光を吸収し極めて高い確率で電荷担体を発生する材料であれば、いずれの材料であっても使用することができるが、特にジスアゾ系顔料やフタロシアニン顔料が好ましい。

【0060】また、この電荷発生材料と共に使用する樹脂としては、例えば、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリアリレート、ポリカーボネート、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノキシ樹脂等の熱可塑性結着剤、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化結着剤、光硬化性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン等の光導電性樹脂を使用することができる。

【0061】上記の電荷発生材料をこれらの樹脂と共に、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエタン、四塩化炭素、トリクロルエチレン等の脂肪族ハロゲ

ン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族類等の有機溶剤に分散あるいは溶解させて調製した感光塗液を、上記の導電性支持体上に塗布し、乾燥させて電荷発生層を設けるようにする。

【0062】上記のようにして形成された電荷発生層の上に電荷輸送材料とバインダー樹脂を含有する電荷輸送層を設けることにより本発明の感光体が得られる。

【0063】バインダー樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノキシ樹脂等の熱可塑性結着剤、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化結着剤、光硬化性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン等の光導電性樹脂を使用することができる。

【0064】本発明の感光体の電荷輸送層を形成するにあたっては、電荷輸送材料とバインダー樹脂とを適当な溶剤に溶解させて得られる塗布溶液を、上記の電荷発生層の上に塗布し、乾燥させる。電荷輸送層の膜厚は5~60 μ m、好ましくは10~50 μ m程度が望ましい。また、電荷輸送層中の電荷輸送材料の含有量は、その種類により一概には規定できないが、バインダー樹脂1重量部に対して概ね0.3~1.5重量部、好ましくは0.5~1.2重量部添加することが望ましい。

【0065】本感光体に使用される電荷輸送材料は、一般式(1)で表わされる化合物を2種類以上使用してもよいし、他の電荷輸送材料と組み合わせて使用することもできる。使用される他の電荷輸送材料としては、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、トリフェニルメタン化合物、オキサジアゾール化合物、カルバゾール化合物、スチルベン化合物、エナミン化合物、オキサゾール化合物、トリフェニルアミン化合物、テトラフェニルベンジジン化合物、アジン化合物等の正孔輸送材料やフルオレノン化合物、アントラキノジメタン化合物、ジフェノキノン化合物、スチルベンキノン化合物、チオピランジオキシド化合物、オキサジアゾール化合物、ペリレンテトラカルボン酸化合物、フルオレニリデンメタン化合物、アントラキノン化合物、アントロン化合物、シアノビニル化合物等の電子輸送材料等様々なものを使用することができる。

【0066】電荷輸送層の形成の際に使用する前記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、メタノール、

エタノール、イソプロパノール等のアルコール、酢酸エチル、エチルセロソルブ等のエステル、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの、溶媒は、1種単独で使用してもよく、あるいは、2種以上を混合溶媒として併用してもよい。

10 【0067】感光層、積層の場合には電荷輸送層及び電荷発生層の塗布は公知のものなど各種の塗布装置を用いて行うことができる。具体的には、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法等の色々なコーティング法を用いることができる。

【0068】本発明の感光層中、積層の場合には特に電荷輸送層中に、成膜性あるいは可撓性を向上させるための添加剤、残留電位の蓄積を抑制するための添加剤等の周知の添加剤を含有させてもよい。

20 【0069】これらの具体的な化合物としては、ハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタレン、o-ターフェニル、m-ターフェニル、p-ターフェニル、ジエチルビフェニル、水素化ターフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ベンジルビフェニル、ジイソプロピルナフタレン、ジベンゾフラン、9,10-ジヒドロキシフェナントレン等の可塑剤やクロラニル、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、トリニトロルオレノン、ジシアノベンゾキノン、テトラクロル無水フタル酸、3,5ジニトロ安息香酸、シアノビニル化合物等の電子吸引性増感剤、メチルバイオレット、ローダミンB、シアニン染料、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の増感剤が使用可能である。

30 【0070】可塑剤についてはその添加量が多いほどその層の内部応力が低減されるため、感光層が電荷輸送層と電荷発生層との積層により構成される場合には電荷輸送層と電荷発生層との間の接着性が、また単層型の場合には感光層と支持体間の接着性が改善される。しかし、多すぎると機械的強度の低下や感度の低下等の問題が発生するため、電荷輸送材料100重量部に対して1~100重量部、好ましくは5~80重量部、より好ましくは10~50重量部程度とすることが望ましい。

40 【0071】増感剤についてはその添加量は電荷輸送材料100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.5~8重量部程度とすることが望ましい。

50 【0072】さらに、本発明の感光体における感光層、特に電荷輸送層には、オゾン劣化防止の目的で酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミ

31

ン、ハイドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノン、ヒドロキノリンおよびこれらの誘導体、有機燐化合物、有機硫黄化合物等が挙げられる。

【0073】酸化防止剤の添加量は、多いほど接着性は向上するものの、多すぎると機械的強度の低下や感度の低下等の問題が発生し、少なすぎると酸化防止の十分な効果が得られない。したがって、電荷輸送材料100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部、より好ましくは3～20重量部程度とすることが望ましい。酸化防止剤と前記可塑剤とを併用する場合は、添加量の総量が1～120重量部、好ましくは5～100重量部、より好ましくは10～80重量部程度とする。可塑剤や酸化防止剤の溶解度が低い場合や融点が高い場合は、結晶析出を招いたりそれほど接着性が向上しなかったりするため、可塑剤や酸化防止剤の融点が100℃以下の化合物を用いることが好ましい。

【0074】本発明の感光体は、支持体と下引層の間に導電層を設けたものであってもよい。導電層としては、アルミニウム、鉄、ニッケル等の金属物を樹脂中に分散させたものや、導電性の酸化スズ、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、ITO(インジウム、スズ酸化物固溶体)等の金属酸化物を樹脂中に分散させたものが好適に用いられる。

【0075】さらに、本発明の感光体は、感光層上に表面保護層を設けたものであってもよい。表面保護層の膜厚は5μm以下が望ましい。表面保護層に用いられる材料としては、アクリル樹脂、ポリアリール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂などのポリマーをそのまま、または酸化スズ、酸化インジウムなどの低抵抗物質を分散させたものなどが使用可能である。また、表面保護層として有機プラズマ重合膜を使用してもよい。有機プラズマ重合膜は必要に応じて適宜酸素、窒素、ハロゲン、周期律表の第3族、第5族原子を含んでもよい。

【0076】次に、一般式(I)で示される化合物を有機エレクトロルミネセンス素子の材料として用いた場合について説明する。図1～図4に有機エレクトロルミネセンス素子を模式的に示した。

【0077】図1中、(1)は陽極であり、その上に、有機正孔注入輸送層(2)と有機発光層(3)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、該有機正孔注入輸送層に上記一般式(I)で表わされる本発明のアミノ化合物を含有する。

【0078】図2においては、(1)は陽極であり、その上に、有機正孔注入輸送層(2)と有機発光層(3)、有機電子注入輸送層(5)および陰極(4)が順次積層されている。該有機正孔注入輸送層または有機発光層に上記一般式(I)で表わされる本発明のアミノ化合物を含有する。

【0079】図3において、(1)は陽極であり、その

32

上に、有機発光層(3)と有機電子注入輸送層(5)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、該有機発光層に上記一般式(I)で表わされる本発明のアミノ化合物を含有する。図4において、(1)は陽極であり、その上に、有機発光層(3)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、該有機発光層に有機発光材料(6)と電荷輸送材料(7)が含まれており、該電荷輸送材料に上記一般式(I)で表わされる本発明のアミノ化合物を使用する。

【0080】上記各エレクトロルミネセンス素子は陽極(1)と陰極(4)とがリード線(8)により接続され、陽極(1)と陰極(4)に電圧を印加することにより有機発光層(3)が発光する。

【0081】有機発光層、有機正孔注入輸送層、有機電子注入輸送層には、必要があれば公知な発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う電荷輸送材料を使用することもできる。

【0082】一般式(I)で表わされる特定のアミノ化合物はイオン化ポテンシャルが小さく、ホール輸送能が大きいため、本発明の有機エレクトロルミネセンス装置を発光させるために必要な発光開始電圧は低くてよく、そのために安定して長時間の発光を可能ならしめていると考えられる。またアミノ化合物を有機発光体として用いた場合にはアミノ化合物自体の発光体としての機能と熱的安定性が寄与しているものと考えられる。

【0083】有機エレクトロルミネセンス装置の陽極(1)として使用される導電性物質としては4eVよりも大きい仕事関数をもつものがよく、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、タングステン、銀、金、白金などおよびそれらの合金、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの導電性金属化合物、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0084】陰極(4)を形成する金属としては4eVよりも小さい仕事関数を持つものがよく、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガンおよびそれらの合金が用いられる。

【0085】陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

【0086】有機エレクトロルミネセンス素子においては、発光が見られるように、少なくとも陽極(1)あるいは陰極(4)は透明電極にする必要がある。この際、陰極に透明電極を使用すると、透明性が損なわれやすいので、陽極を透明電極にすることが好ましい。

【0087】透明電極を形成する場合、透明基板上に、上記したような導電性物質を用い、蒸着、スパッタリング等の手段やゾルゲル法あるいは樹脂等に分散させて塗布する等の手段を用いて所望の透光性と導電性が確保さ

れるように形成すればよい。

【0088】透明基板としては、適度の強度を有し、有機エレクトロルミネセンス装置作製時、蒸着等による熱に悪影響を受けず、透明なものであれば特に限定されないが、係るものを例示すると、ガラス基板、透明な樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン等を使用することも可能である。ガラス基板上に透明電極が形成されたものとしてはITO、NE SA等の市販品が知られているがこれらを使用してもよい。

【0089】上記電極を用いて図1の構成の有機エレクトロルミネセンス素子の作製を例示的に説明する。まず、上記した陽極(1)上に有機正孔注入輸送層(2)を形成する。有機正孔注入輸送層(2)は、前記した一般式(I)で表わされるアミノ化合物を蒸着して形成してもよいし、該アミノ化合物を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンコートして形成してもよい。

【0090】蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常1~500nmであり、塗布法で形成する場合は、5~1000nm程度に形成すればよい。

【0091】形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。

【0092】一般式(I)の電荷輸送材料は他の電荷輸送材料と併せて使用してもよく、そのような電荷輸送材料は発光層または、発光物質に対して優れた正孔注入効果

を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。

【0093】具体的には、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリアリールアミン、ジアミン型トリアリールアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0094】有機発光層(3)に用いられる有機発光体、発光補助材料としては、公知のものを使用可能で、例えばエピドリジン、2, 5-ビス[5, 7-ジメチル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2, 2'-(1, 4-フェニレンジビニレン)ビスベンゾチアゾール、2, 2'-(4, 4'-ビフェニレン)ビス

ベンゾチアゾール、5-メチル-2-{2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル}ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ペリノン、1, 4-ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、2-(4-ビフェニル)-6-フェニルベンゾオキサゾール、アルミニウムトリオキシシ、マグネシウムビスオキシシ、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキサド、インジウムトリオキシシ、アルミニウムトリオ(5-メチルオキシシ)、リチウムオキシシ、ガリウムトリオキシシ、カルシウムビス(5-クロロオキシシ)、ポリ亜鉛-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン、ジリチウムエピンドリジオン、亜鉛ビスオキシシ、1, 2-フタロペリノン、1, 2-ナフタロペリノンなどを挙げることができる。

【0095】また、一般的な蛍光染料、例えば蛍光クマリン染料、蛍光ペリレン染料、蛍光ピラン染料、蛍光チオピラン染料、蛍光ポリメチン染料、蛍光メシアニン染料、蛍光イミダゾール染料等も、使用できる。このうち、特に、好ましいものとしては、キレート化オキシノイド化合物が挙げられる。

【0096】有機発光層は上記した発光物質の単層構成でもよいし、発光の色、発光の強度等の特性を調整するために、多層構成としてもよい。また、2種以上の発光物質を混合したり発光層にドーピングしてもよい。

【0097】有機発光層(3)は、上記のような発光物質を蒸着して形成してもよいし、該発光物質を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンコートして形成してもよい。また、一般式(I)で表わされるアミノ化合物を発光物質または有機発光層として用いてもよい。

【0098】蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常1~500nmであり、塗布法で形成する場合は、5~1000nm程度に形成すればよい。

【0099】形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。

【0100】次に、有機発光層の上に、前記した陰極を形成する。

【0101】以上、陽極(1)上に有機正孔注入輸送層(2)、発光層(3)および、陰極(4)を順次積層して有機ルミネセンス装置を形成する場合について説明したが、陰極(4)上に発光層(3)、有機正孔注入輸送層(2)および陽極(1)を順次積層したり、陽極

10

20

30

40

50

(1)上に、発光層(3)、有機電子注入輸送層(5)および、陰極(4)を順次積層したり、陽極(1)上に有機ホール注入輸送層(2)、発光層(3)、有機電子注入輸送層(5)および、陰極(4)を順次積層したり、陰極(4)上に有機電子注入輸送層(5)、発光層(3)および、陽極(1)を順次積層したりしてももちろん構わない。

【0102】陰極と陽極の1組の透明電極は、各電極にニクロム線、金線、銅線、白金線等の適当なリード線(8)を接続し、有機ルミネセンス装置は両電極に適当な電圧(Vs)を印加することにより発光する。

【0103】有機電子注入層を形成する際に使用する電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。

【0104】具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、スチルベンキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フルオレニリデンメタン、アントラキノン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0105】本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、各種の表示装置、あるいはディスプレイ装置等に適用可能である。

【0106】以下に実施例を記載し本発明をさらに説明する。なお、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、電荷輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法に限定されるものではない。

【0107】合成例1(化合物(1)の合成)

水冷冷却管を設けた200mlの三口フラスコに、N-(4-ヨードフェニル)-3-ヨードカルバゾール24.8g(0.05モル)、N,N-ジフェニルアミン16.7g(0.1モル)、無水炭酸カリウム16.9g(0.1モル)、銅粉1.27g(0.02モル)、ニトロベンゼン100mlを混合し、還流温度下で24時間反応させた。反応生成物をジクロルメタン200mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。

【0108】これをカラムクロマトによって精製(担体;シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン=1*

* /2で展開)して、目的のN-(4-N', N'-ジフェニルアミノ-1-フェニル)-(3-N'', N''-ジフェニルアミノ)-カルバゾール15.3gを得た(収率53.0%)。融点は186~187℃であった。得られた化合物(1)の赤外吸収スペクトルを図5に示す。

【0109】合成例2(化合物(2)の合成)

水冷冷却管を設けた200mlの三口フラスコに、N-(4-ヨードフェニル)-3-ヨードカルバゾール24.8g(0.05モル)、N,N-ジ(p-トリル)アミン16.7g(0.1モル)、無水炭酸カリウム16.9g(0.1モル)、銅粉1.27g(0.02モル)、ニトロベンゼン100mlを混合し、還流温度下で24時間反応させた。反応生成物をジクロルメタン200mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。

【0110】これをカラムクロマトによって精製(担体;シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン=1/2で展開)して、目的のN-[4-N', N'-ジ(p-トリル)アミノ-1-フェニル]-[3-N'', N''-ジ(p-トリル)アミノ]-カルバゾール16.3gを得た(収率51.5%)。融点は165~167℃であった。

【0111】合成例3(化合物(3)の合成)

水冷冷却管を設けた200mlの三口フラスコに、N-(4-アミノフェニル)-3-アミノカルバゾール13.7g(0.05モル)、m-ヨードトルエン65.4g(0.3モル)、無水炭酸カリウム33.8g(0.2モル)、銅粉2.54g(0.04モル)、ニトロベンゼン70mlを混合し、還流温度下で24時間反応させた。反応生成物をジクロルメタン200mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。

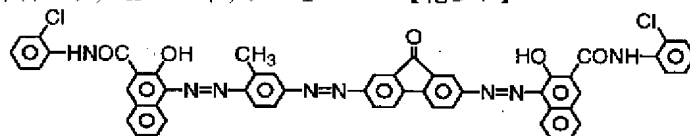
【0112】これをカラムクロマトによって精製(担体;シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン=1/2で展開)して、目的のN-[4-N', N'-ジ(p-トリル)アミノ-1-フェニル]-[3-N'', N''-ジ(p-トリル)アミノ]-カルバゾール9.4gを得た(収率29.7%)。融点は147~149℃であった。

【0113】[電子写真感光体の電荷輸送材料への応用]

実施例1

下記一般式[A]で表されるトリスアゾ化合物;

【化37】

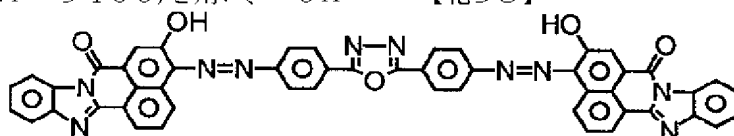


(A)

にサンドミルにより分散させた。得られたトリシアゾ化合物の分散物を80Φのアルミドラム上に浸漬塗布方法を用いて、乾燥膜厚が0.3g/m²となる様に塗布した後、乾燥させて電荷発生層を形成した。

【0114】このようにして得られた電荷発生層の上にアミノ化合物(1)50部およびポリカーボネート樹脂(パンライトK-1300;帝人化成社製)50部を1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が20μmになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成した。このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体が得られた。

【0115】こうして得られた感光体を市販の電子写真複写機(ミノルタ社製;EP-5400)を用い、-6K*



(B)

0.45部、ポリスチレン樹脂(分子量40000)0.45部をシクロヘキサノン50部とともにサンドミルにより分散させた。

【0118】得られたビスアゾ化合物の分散物を、80Φのアルミドラム上に、乾燥膜厚が0.3g/m²となる様に塗布した後乾燥させ電荷発生層を形成した。このようにして得られた電荷発生層の上にアミノ化合物(5)50部およびポリアリレート樹脂(U-100;ユニチカ社製)50部を1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が25μmになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成した。このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体を作製した。

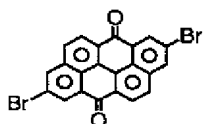
【0119】実施例6~8

実施例5と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例5で用いたアミノ化合物(5)の代わりにアミノ化合物(14)、(16)、(20)を各々用いる感光体を作製した。こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法でV₀、E_{1/2}、DDR₁を測定した。

【0120】実施例9

下記一般式(C)で表される多環キノン系顔料;

【化39】



(C)

0.45部、ポリカーボネート樹脂(パンライトK-13000;帝人化成社製)0.45部をジクロルエタン50部とともにサンドミルにより分散させた。得られた多環キノン系顔料の分散物を80Φのアルミドラム上に、乾燥膜厚が0.4g/m²となる様に塗布した後乾燥させて電荷発生層を形成した。このようにして得られた電荷※50

*vでコロナ帯電させ、初期表面電位V₀(V)、初期電位を1/2にするために要した露光量E_{1/2}(lux·sec)、1秒間暗中に放置したときの初期電位の減衰率DDR₁(%)を測定した。

【0116】実施例2~4

実施例1と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例1で用いたアミノ化合物(1)の代わりにアミノ化合物(2)、(3)、(4)を各々用いる感光体を作製した。こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法でV₀、E_{1/2}、DDR₁を測定した。

【0117】実施例5

下記一般式(B)で表されるビスアゾ化合物;

【化38】

20※発生層の上にアミノ化合物(28)60部およびポリアリレート樹脂(U-100;ユニチカ社製)50部を1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が18μmになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成した。このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体を作製した。

【0121】実施例10~11

実施例10と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例10で用いたアミノ化合物(28)の代わりにアミノ化合物(33)、(38)を各々用いる感光体を作製した。こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法でV₀、E_{1/2}、DDR₁を測定した。

【0122】実施例12

チタニルフタロシアニン0.45部、ブチラル樹脂(BX-1;積水化学工業社製)0.45部をジクロルエタン50部とともにサンドミルにより分散させた。得られたフタロシアニン顔料の分散物を80Φのアルミドラム上に、浸漬塗布方法を用いて、乾燥膜厚が0.3μmとなる様に塗布した後、乾燥させ電荷発生層を形成した。このようにして得られた電荷発生層の上にアミノ化合物(45)50部およびポリカーボネート樹脂(PC-Z;三菱ガス化学社製)50部を1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が18μmになるように塗布し、電荷輸送層を形成した。このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体を作製した。

【0123】こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法でV₀、E_{1/2}、DDR₁を測定した。

【0124】実施例13

銅フタロシアニン50部とテトラニトロ銅フタロシアニン0.2部を98%濃硫酸500部に充分攪拌しながら

溶解させ、これを水5000部にあげ、銅フタロシアニンとテトラニトロ銅フタロシアニンの光導電性材料組成物を析出させた後、汙過、水洗し、減圧下120℃で乾燥した。こうして得られた光導電性組成物10部を熱硬化性アクリル樹脂(アクリディンA405;大日本インク社製)22.5部、メラミン樹脂(スーパーベッカミンJ820;大日本インク社製)7.5部、アミノ化合物(53)15部を、メチルエチルケトンとキシレンを同量に混合した混合溶剤100部とともにボールミルポットに入れて48時間分散して感光性塗液を調製し、この塗液を80φのアルマイトドラム上に、スプレー塗布し、乾燥して厚さ約15μmの感光層を形成させた。このようにして、単層型感光体を作製した。

*【0125】こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法、但しコロナ帯電を+6Kvで行ない、 V_0 、 $E_{1/2}$ 、 DDR_1 を測定した。

【0126】実施例14~15

実施例13と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例13で用いたアミノ化合物(53)の代わりにアミノ化合物(56)、(61)を各々用いる感光体を作製した。こうして得られた感光体について、実施例13と同様の方法で V_0 、 $E_{1/2}$ 、 DDR_1 を測定した。

10 【0127】実施例1~15で得られた感光体の V_0 、 $E_{1/2}$ 、 DDR_1 の測定結果を表1にまとめて示す。

【0128】

* 【表1】

	$V_0(V)$	$E_{1/2}(Lux \cdot sec)$	$DDR_1(\%)$
実施例1	-660	1.0	2.7
実施例2	-660	0.8	2.8
実施例3	-650	0.9	3.0
実施例4	-660	0.8	2.6
実施例5	-660	1.0	2.7
実施例6	-660	0.8	3.0
実施例7	-650	0.9	3.5
実施例8	-660	1.0	2.8
実施例9	-660	0.7	2.9
実施例10	-650	0.8	3.4
実施例11	-670	0.9	2.5
実施例12	-660	0.7	2.8
実施例13	-660	1.0	2.7
実施例14	-650	0.9	3.3
実施例15	-660	0.8	2.8

【0129】表1からわかるように、本実施例の感光体は積層型でも単層型でも電荷保持能が充分あり、暗減衰率も感光体としては充分使用可能な程度に小さく、また、感度においても優れている。

【0130】更に、市販の電子写真複写機(ミノルタカメラ社製;EP-350Z)による正帯電時の繰り返し実写テストを実施例13の感光体において行なったが、1000枚のコピーを行なっても、初期、最終画像において階調性が優れ、感度変化が無く、鮮明な画像が得られた。本実施例の感光体は繰り返し特性も安定していることがわかる。

【0131】[有機エレクトロルミネセンス素子への応用]

実施例16

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に有機正孔注※50

※入輸送層としてアミノ化合物(1)を蒸着し厚さ50nmの薄膜を形成した。次に、有機発光層としてアルミニウムトリオキシンを蒸着し50nmの厚さになるように薄膜を形成した。最後に、陰極としてマグネシウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス装置を作製した。

【0132】実施例17~19

実施例16において、化合物(1)を使用する代わりに、アミノ化合物(5)、(12)、(19)に代えること以外は実施例16と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

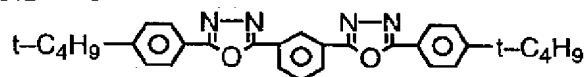
【0133】実施例20

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に有機正孔注入輸送層としてアミノ化合物(25)を蒸着により厚さ

41

70 nmの薄膜を形成した。次に、有機発光層としてアルミニウムトリソキシンを蒸着し100 nmの厚さになるように薄膜を形成した。続いて、有機電子注入輸送層として下記のオキサジアゾール化合物(D)を蒸着し50 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【化40】



(D)

最後に、陰極としてマグネシウムを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0134】実施例21~23

実施例20において、化合物(25)を使用する代わりに、アミノ化合物(32)、(44)、(52)に代えること以外は実施例20と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0135】実施例24

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上有機発光層としてアミノ化合物(58)を蒸着し厚さ50 nmの薄膜を形成した。次に、有機電子注入輸送層としてオキサジアゾール化合物(A)を蒸着し20 nmの厚さになるように薄膜を形成した。最後に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0136】実施例25

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板に化合物(20)を真空蒸着して、膜厚20 nmの正孔注入層を得た。さらに、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚40 nmの正孔輸送層を得た。次に、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を蒸着により50 nmの厚さになるように薄膜を形成した。最後に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0137】実施例26

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板に、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚60 nmの正孔輸送層を得た。次に、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体とアミノ化合物(65)を3:1の割合で真空蒸着により60 nmの厚さになるように発光層を形成した。最後に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により

42

200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0138】実施例27

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板に化合物(68)をジクロルメタンに溶解させ、スピンコーティングにより膜厚50 nmの正孔注入層を得た。さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を蒸着により20 nmの厚さになるように発光層を形成した。

さらに真空蒸着法によりオキサジアゾール化合物(A)の膜厚20 nmの電子注入層を得た。最後に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0139】実施例28~29

実施例27において、化合物(68)を使用する代わりに、アミノ化合物(34)、(43)、(62)に代えること以外は実施例27と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

20 【0140】実施例30

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板に化合物(74)、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体、ポリメチルメタクリレートを3:2:5の比率でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100 nmの発光層を得た。次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス(EL)素子を作製した。

30 【0141】評価

実施例16~30で得られた有機エレクトロルミネセンス素子を、そのガラス電極を陽極として、5 Vの直流電圧をかけた時の発光輝度を測定した。測定結果を表2にまとめて示す。

【0142】

【表2】

	輝度(cd/m ²)
実施例16	587
実施例17	645
実施例18	710
実施例19	789
実施例20	803
実施例21	855
実施例22	795
実施例23	806
実施例24	860
実施例25	764
実施例26	621
実施例27	546
実施例28	507
実施例29	573
実施例30	516

【0143】表2からわかるように、本実施例の有機エレクトロルミネセンス素子は低電位でも良好な発光輝度を示した。

【0144】また、実施例25の有機エレクトロルミネセンス素子について、電流密度1mA/cm²で連続発光させたところ、200時間以上安定な発光を観測する

ことができた。

【0145】

【発明の効果】本発明により、優れた電荷輸送能力を有するアミノ化合物が提供された。該化合物を使用することにより、感度、電荷輸送特性、初期表面電位、暗減衰率等の初期電子写真特性に優れ、繰り返し使用に対する疲労も少ない電子写真感光体および発光強度が大きく発光開始電圧が低い耐久性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子を得ることがでる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略構成図。

【図2】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略構成図。

【図3】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略構成図。

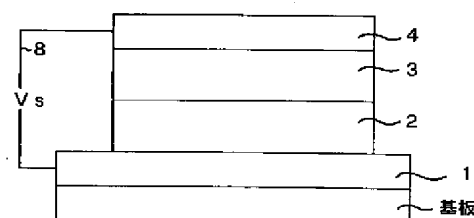
【図4】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略構成図。

【図5】 化合物(1)の赤外吸収スペクトル。

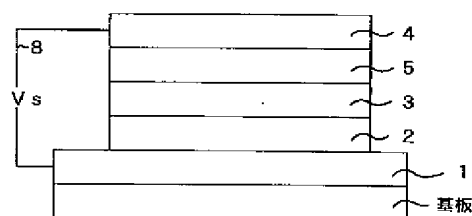
20 【符号の説明】

- 1：陽極
- 2：有機正孔注入輸送層
- 3：有機発光層
- 4：陰極
- 5：有機電子注入輸送層
- 6：有機発光材料
- 7：電荷輸送材料
- 8：リード線

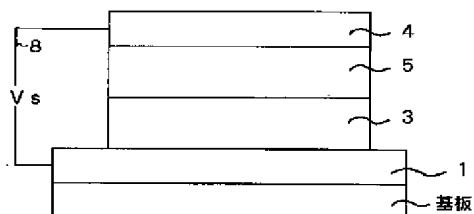
【図1】



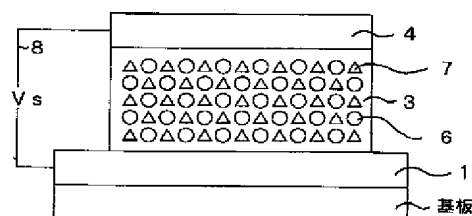
【図2】



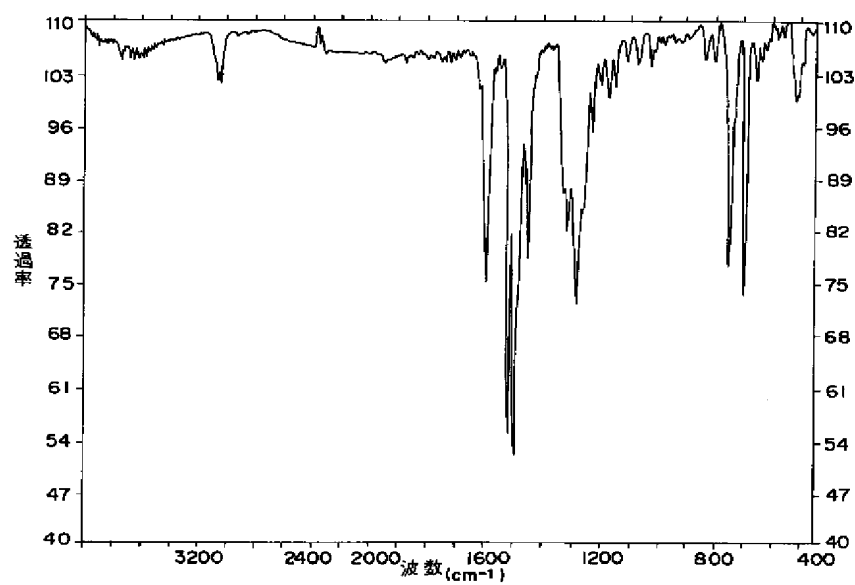
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶		識別記号		F I	
C 0 7 D 409/04	409/14	2 0 7		C 0 7 D 409/04	2 0 7
		2 0 9		409/14	2 0 9
		2 1 5			2 1 5
		2 2 3			2 2 3
		3 0 7		413/14	3 0 7
413/14	417/14	3 3 3			3 3 3
		3 3 3		417/14	3 3 3
		3 3 3			
C 0 9 K 11/06				C 0 9 K 11/06	Z
G 0 3 G 5/06		3 1 2		G 0 3 G 5/06	3 1 2
		3 1 5			3 1 5 A
		3 1 8			3 1 8 B

DERWENT-ACC- 1999-064825
NO:

DERWENT-WEEK: 200836

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New amino compounds are used as
electroluminescent elements

INVENTOR: KITAHORA T; UEDA H

PATENT-ASSIGNEE: KONICA CORP[KONS] , MINOLTA
CAMERA KK[MIOC]

PRIORITY-DATA: 1997JP-119167 (May 9, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 10310574 A	November 24, 1998	JA
JP 4088985 B2	May 21, 2008	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 10310574A	N/A	1997JP-119167	May 9, 1997
JP 4088985B2	Previous Publ	1997JP-119167	May 9, 1997

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C09K11/06 20060101
CIPP	G03G5/06 20060101
CIPS	C07D209/08 20060101
CIPS	C07D209/30 20060101
CIPS	C07D209/88 20060101
CIPS	C07D209/88 20060101
CIPS	C07D215/38 20060101
CIPS	C07D219/08 20060101
CIPS	C07D219/14 20060101
CIPS	C07D223/26 20060101
CIPS	C07D223/28 20060101
CIPS	C07D265/38 20060101
CIPS	C07D265/38 20060101
CIPS	C07D279/36 20060101
CIPS	C07D279/36 20060101
CIPS	C07D401/14 20060101
CIPS	C07D403/10 20060101
CIPS	C07D409/04 20060101
CIPS	C07D409/04 20060101
CIPS	C07D409/14 20060101
CIPS	C07D409/14 20060101
CIPS	C07D413/14 20060101
CIPS	C07D413/14 20060101
CIPS	C07D417/14 20060101
CIPS	C07D417/14 20060101
CIPS	C09K11/06 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10310574 A

BASIC-ABSTRACT:

Amino compounds of formula (I) are new; (where Ar1, Ar2, Ar4 and Ar5 = opt. substd. aryl or heterocyclic gp. and Ar1 and Ar2, and Ar4 & Ar5 can be ring-forming residues together with N; Ar3 = allylene or di-valent heterocyclic gp.; and Z = residual gp. forming rings together with benzene ring, and N).

USE - Used as organic electroluminescent elements.

TITLE-TERMS: NEW AMINO COMPOUND
ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

DERWENT-CLASS: E13 G08 L03 P84

CPI-CODES: E24-A03; G04-A; L03-C02C;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code D011 D013 D014
D016 D019 D022 D602 D622 E100
E112 E130 E210 E510 E800 F012
F015 F019 F211 F299 G001 G002
G010 G011 G012 G013 G019 G020
G021 G022 G029 G040 G100 G111
G112 G113 G221 G299 H1 H103 H121
H122 H123 H141 H142 H143 H2 H201
H541 H542 H543 M1 M111 M112 M114
M119 M121 M122 M123 M124 M125
M126 M129 M143 M149 M210 M211
M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226
M231 M232 M233 M240 M272 M280
M281 M282 M283 M320 M412 M511
M520 M521 M522 M523 M530 M531
M532 M533 M540 M710 M720 N203
N209 N225 N261 N309 N333 N422

N513 Q348 Q454 Markush Compounds
9906GL401

Chemical Indexing M3 *02*
Fragmentation Code D011 D013 D014
D016 D019 D022 D602 D622 D699
E100 E112 E130 E199 E210 E299
E510 E599 E800 E899 F012 F015
F019 F211 F299 G001 G002 G010
G011 G012 G013 G019 G020 G021
G022 G029 G040 G100 G111 G112
G113 G221 G299 H1 H103 H121 H122
H123 H141 H142 H143 H2 H202 H541
H542 M1 M111 M112 M114 M119 M121
M122 M123 M124 M125 M126 M129
M143 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233
M240 M272 M280 M281 M282 M283
M320 M412 M512 M520 M521 M522
M523 M530 M531 M532 M533 M540
M710 M720 N203 N209 N225 N261
N309 N333 N422 N513 Q348 Q454
Markush Compounds 9906GL402

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1999-019607

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1999-048299